

# PRODUCTION OF CATIONIC ELECTRODEPOSITION PAINT

**Patent number:** JP4279679  
**Publication date:** 1992-10-05  
**Inventor:** INADA HIROSHI; others: 06  
**Applicant:** KANSAI PAINT CO LTD  
**Classification:**  
**- international:** C09D5/44; C09D175/04  
**- european:**  
**Application number:** JP19910069114 19910307  
**Priority number(s):**

## Abstract of **JP4279679**

**PURPOSE:** To obtain the subject paint excellent in shelf life and surface smoothness and capable of forming a thick coating film even on a corner part, etc., by making an organic solution of a curable resin aquatic using an aqueous dispersion of cationically electrodepositable fine gelled polymer particles, and subsequently further adding said aqueous dispersion thereto.

**CONSTITUTION:** (A) An organic liquid of a curable resin prepared by dissolving or dispersing (i) a cationic resin preferably composed of an amine-added epoxy resin and (ii) a blocked polyisocyanate compound in an organic solvent is made aquatic by using (B) an aqueous dispersion of cationically electrodepositable fine gelled polymer particles to obtain an aqueous dispersion. The component (B) is subsequently further added thereto, thus obtaining the objective coating material. In addition, as an example of the component (B), an aqueous dispersion of fine gelled particles prepared by emulsion polymerization in the presence of a cationically reactive emulsifier or an aqueous dispersion of fine gelled intraparticle crosslinked particles containing colloidal silica is exemplified.

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Patent Abstracts of Japan

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-279679

(43) 公開日 平成4年(1992)10月5日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 5/44	P R J	7211-4 J		
175/04	P H P	7602-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平3-69114	(71) 出願人	000001409 関西ペイント株式会社 兵庫県尼崎市神崎町33番1号
(22) 出願日	平成3年(1991)3月7日	(72) 発明者	稲田 宏 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関 西ペイント株式会社内
		(72) 発明者	片山 禎二 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関 西ペイント株式会社内
		(72) 発明者	平木 忠義 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関 西ペイント株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カチオン電着塗料の製造方法

(57) 【要約】

【構成】 カチオン樹脂及びブロックポリイソシアネート化合物の有機溶剤溶液をカチオン電着性ゲル化微粒子重合体水分散液で水性化し水分散化物を得たのち、更に、このものに該微粒子重合体水分散液を添加してなるカチオン電着塗料の製造方法。

【効果】 得られた塗料は貯蔵安定性が良くかつエッジ部に対する塗膜被覆性が優れる。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 カチオン樹脂及びブロックポリイソシアネート化合物を有機溶剤に溶解もしくは分散してなる硬化性樹脂有機溶液をカチオン電着性ゲル化微粒子重合体水分散液で水性化し水分散化物を得たのち、更に該水分散化物に該カチオン電着性ゲル化微粒子重合体水分散液を添加することを特徴とするカチオン電着塗料の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、特に塗料貯蔵安定性、塗膜平滑性にすぐれ、しかも角部や突起部などのエッジ部分にも肉厚な塗膜を形成しうるカチオン電着塗料の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 電着塗装は、つきまわり性および膜厚の均一性などにすぐれており、自動車ボディなどの下塗り塗装に広く採用されている。しかしながら、電着塗装による析出塗膜は、電着時のガス発生による影響と高固形分（低溶剂量）であるため、一般に平滑性に欠けるとい

う欠点がある。  
【0003】 この平滑性の改良方法として、該電着塗膜を硬化させるために焼付けた際に該塗膜を熔融流動せしめることが提案されている。特にカチオン電着塗料は一般に熔融塗膜粘度が著しく低く、その結果、上記の方法により平滑性は改良されるが、他方、塗膜が熔融流動しやすくなるため、エッジ部に硬化塗膜が殆んどもしくは全く形成されず、その部分の防錆性が著しく劣るという欠陥を生ずる。

【0004】

【発明が解決しようとする問題点】 エッジ部の防錆性を向上するために、従来例えば、防錆鋼板を用いたり、エッジ部に防食塗料をローラーやハケなどで塗布することが行なわれているが、コスト及び工程数が莫大である。また、エッジ部の防錆性改善のために、電着塗料に顔料を多量に配合したり、可塑成分量を少なくする等の種々の試みもなされているが、平滑性とエッジ部の塗膜形成性とは両立せず、これらの両性能を十分に満足しうるカチオン電着塗料の開発が強く要望されている。

【0005】

【問題点を解決するための手段】 そこで、本発明者らはエッジカバー性と塗面平滑性とが共にすぐれたカチオン電着塗料の開発を目的に鋭意研究を重ねた結果、カチオン樹脂及びブロックポリイソシアネート化合物の成分を有機溶剤に溶解もしくは分散してなる有機溶液を、カチオン電着性ゲル化微粒子重合体の水分散液で水性化したのち、更に該水分散液を添加して得られるカチオン電着塗料が浴安定性、電着特性、塗膜の耐水性、防食性等を損うことなく、電着塗膜の焼付硬化時における熔融粘度低下が制御されて塗面平滑性とエッジカバー性がともに

2

すぐれた性能を提供するカチオン電着塗料であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】 即ち、本発明はカチオン樹脂及びブロックポリイソシアネート化合物を有機溶剤に溶解もしくは分散してなる硬化性樹脂有機溶液を、カチオン電着性ゲル化微粒子重合体水分散液で水性化して水分散化物を得たのち、更に該水分散化物に該カチオン微粒子重合体水分散液を添加することを特徴とするカチオン電着塗料の製造方法に関する。

10 【0007】 本発明で用いる硬化性樹脂組成物のカチオン樹脂は、イソシアネート硬化が可能なカチオン樹脂であって、従来から公知のエポキシ樹脂系、アクリル樹脂系、ポリブタジエン系、アルキド樹脂系などいずれの樹脂も使用できるが、好ましくは防食性の面からアミン付加エポキシ樹脂である。

【0008】 該アミン付加エポキシ樹脂としては、従来から公知の例えば、(I) ポリエポキシド化合物と1級モノー及びポリアミン、2級モノー及びポリアミン又は1, 2級混合ポリアミンとの付加物（例えば米国特許第3, 984, 299号明細書参照）；(II) ポリエポキシド化合物とケチミン化された1級アミノ基を有する2級モノー及びポリアミンとの付加物（例えば米国特許第4, 017, 438号明細書参照）；(III) ポリエポキシド化合物とケチミン化された1級アミノ基を有するヒドロキシ化合物とのエーテル化により得られる反応物（例えば特開昭59-43013号公報参照）などを挙げることができる。

【0009】 上記アミン付加エポキシ樹脂は、ブロックイソシアネート基を樹脂分子中に有していて架橋剤を必要とせず自己架橋するタイプののものであってもよい、またブロックイソシアネート基を樹脂中に有しておらず、樹脂組成物中に架橋剤としてブロックイソシアネート化合物を含有する外部架橋タイプののものであってもよい。

【0010】 上記アミン付加エポキシ樹脂の製造に使用されるポリエポキシド化合物は、エポキシ基を1分子中に2個以上有する化合物であり、一般に少なくとも200、好ましくは400~4, 000、更に好ましくは800~2, 000の範囲内の数平均分子量を有するものが適しており、特にポリフェノール化合物とエピクロルヒドリンとの反応によって得られるものが好ましい。

【0011】 該ポリエポキシド化合物の形成のために用いるポリフェノール化合物としては、例えばビス（4-ヒドロキシフェニル）-2, 2-プロパン、4, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）-1, 1-エタン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）-1, 1-イソブタン、ビス（4-ヒドロキシー-tert-ブチルフェニル）-2, 2-プロパン、ビス（2-ヒドロキシナフチル）メタン、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、ビス（2, 4-ジヒドロキシフェ

ニル)メタン、テトラ(4-ヒドロキシフェニル)-1, 1, 2, 2-エタン、4, 4-ジヒドロキシジフェニルスルホン、フェノールノボラック、クレゾールノボラック等が挙げられる。

【0012】該ポリエポキシド化合物はポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリアミドアミン、ポリカルボン酸、ポリイソシアネート化合物など一部反応させたものであってもよく、更にまた、 $\epsilon$ -カプロラクトン、アクリルモノマーなどをグラフト重合させたものであってもよい。

【0013】また、樹脂分子中にブロックイソシアネート基を導入するためもしくは外部架橋剤として用いられるブロックイソシアネート化合物は、各々理論量のポリイソシアネート化合物とイソシアネートブロック剤(例えば、アルコール系化合物、オキシム系化合物、フェノール系化合物など)との付加反応生成物である。このポリイソシアネート化合物としては、例えば、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、メチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどの芳香族、脂環式族、脂肪族のポリイソシアネート化合物およびこれらのポリイソシアネート化合物の過剰量にエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール、ヒマシ油などの低分子活性水素含有化合物を反応させて得られる末端イソシアネート含有化合物が挙げられる。

【0014】また、前記したアクリル系樹脂としては、例えば、アミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸のアミノアルキルエステルを必須成分として、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸のC<sub>1-11</sub>アルキルエステル；ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸のC<sub>1-4</sub>ヒドロキシアルキルエステル；グリシジル(メタ)アクリレート；(メタ)アクリル酸；スチレン及びその誘導体(例えば $\alpha$ -メチルスチレン)、(メタ)アクリロニトリル、ブタジエンなどの $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和単量体を必要に応じて用いて、常法に従って(共)重合することによって得られるものを挙げることができる。

【0015】本発明で用いる硬化性樹脂組成物には、解離触媒として芳香族カルボン酸のアルキル錫エステル化合物を使用することが好ましい。該化合物はカチオン樹脂成分中あるいは水溶化の際の混合ワニス中に均一に混合でき、塗料の安定性、塗面状態に異常を生じない液状

タイプのものである。

【0016】このような芳香族カルボン酸のアルキル錫エステル化合物としては、アルキル錫の芳香族カルボン酸エステルであれば特に制限なく使用できるが、アルキル錫のアルキル基の炭素数は10以下が好ましく、また芳香族カルボン酸としては、安息香酸、置換安息香酸が好ましい。芳香族カルボン酸のアルキル錫エステル化合物の代表例として、下記式で表わされるジオクチル錫ベンゾエートオキシ、ジブチル錫ベンゾエートオキシ、ジオクチル錫ジベンゾエート、ジブチル錫ジベンゾエートなどが挙げられる。

【0017】前記液状錫触媒の使用量は、電着塗料に要求される性能に応じて選択することができるが、一般的には電着塗料組成物中の樹脂固形分100重量部に対して0.1~10重量部、好ましくは0.2~5重量部の範囲である。

【0018】前記液状錫化合物を電着塗料中に配合することによって電着塗料用樹脂、特にエポキシ樹脂との相容性が飛躍的に向上し、ハジキ、ブツなどの塗膜異常がなく、また経時で触媒効果を失わないばかりでなく、電着塗膜の防食性をも向上させることができる。

【0019】本発明において、上記硬化性樹脂組成物を水性化するのに用いるカチオン電着性ゲル化微粒子重合体の水分散液(以下、単に「ゲル化微粒子水分散液」ということもある)は、本出願人の出願である特開平2-47173号公報及び特開平2-64169号公報で提案されているものを使用することができる。

【0020】例えば、(a)ビニル性二重結合と加水分解性アルコキシシラン基を含有する重合性不飽和ビニルシランモノマーと、

(b)分子内に少なくとも2個のラジカル重合可能な不飽和基を含有する重合性モノマーと、

(c)ビニル性二重結合と水酸基を含有する重合性不飽和モノマー及び

(d)その他の重合性不飽和モノマーを分子内にアリル基を含有するカチオン性反応性乳化剤を用いて乳化重合せしめてなるゲル化微粒子水分散液及び加水分解性アルコキシシラン基及びカチオン性基を含有するアクリル系共重合体とカチオン性酸性型コロイダルシリカとの混合物を水分散化し、粒子内架橋させたコロイダルシリカ含有ゲル化微粒子水分散液を挙げることができる。

【0021】前者のゲル化微粒子を形成する前記(a)のビニルシランモノマーとしてはビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、 $\gamma$ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトオキシシラン類があるが、これらのうち好ましいのは $\gamma$ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシランである。

【0022】前記(b)の重合性モノマーとしては、多

価アルコールの重合性不飽和モノカルボン酸エステル、多塩基酸の重合性不飽和アルコールエステル及び2個以上のビニル基で置換された芳香族化合物などがあり、それらの例としては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、ジアルキルフタレート、ジビニルベンゼン等を挙げることができる。

【0023】前記(c)のビニル性二重結合と水酸基を含有する重合性不飽和モノマーは、ゲル化微粒子重合体中に水酸基を導入するモノマー成分であり、水酸基はゲル化微粒子重合体を製造するときの親水基もしくは分散粒子間の架橋反応の官能基の働きをする。該不飽和モノマーの例としては2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

【0024】前記(d)のその他の重合性不飽和モノマーはゲル化微粒子重合体を構成する残りの成分であり、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸のアルキル(C<sub>1</sub>~C<sub>18</sub>)エステル；スチレン、α-メチルスチレン、ビニルトルエンな\*

\* どのビニル芳香族モノマー；(メタ)アクリル酸のアミド化合物；(メタ)アクリロニトリル；などの通常のアクリル樹脂の合成に用いられる公知のモノマーを使用することができる。

【0025】ゲル化微粒子を構成する前記モノマー(a)~(d)の配合割合は、

(a)モノマー：1~30重量%、好ましくは3~20重量%

(b)モノマー：1~30重量%、好ましくは3~20重量%

(c)モノマー：1~30重量%、好ましくは3~20重量%

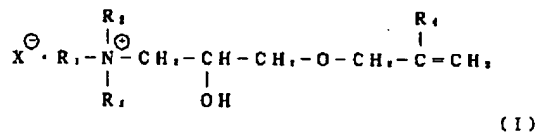
(d)モノマー：10~97重量%、好ましくは40~91重量%

の範囲である。

【0026】また、分子内にアリル基を含有するカチオン性反応性乳化剤としては、代表的なものとして次式(I)

【0027】

【化1】



(式中、R<sub>1</sub>は置換基を有してもよい炭素数8~22の炭化水素基

を、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>は炭素数1~3のアルキル基を、R<sub>4</sub>は水素原子またはメチル基を示し、X<sup>⊖</sup>は1価の陰イオンを示す。)

【0028】で表わされる第四級アンモニウム塩を含有する反応性乳化剤がある。このものは公知であり(特開昭60-78947号公報)、ラテムルK-180(商品名、花王株式会社製)として市販されている。

【0029】アリル基を含有するカチオン性反応性乳化剤の使用量は通常ゲル化微粒子の固形分100重量部に対して0.1~30重量%好ましくは0.5~5重量%の範囲で用いるのがよい。

【0030】上記(a)~(d)の不飽和モノマーの共重合は、アクリル共重合体を製造するためのそれ自体公知の方法である乳化重合法によって行なうことができる。上記のモノマー混合物を水媒体中でアリル基を含有するカチオン性反応性乳化剤及び水溶性アゾアミド化合物重合開始剤の存在下に通常約50~約100℃の反応温度において約1~約20時間反応を続けることにより行なうことができる。

【0031】ゲル化微粒子は、通常その水分散液は総重量に基づいて約10~40重量%の樹脂固形分含量を有する。ゲル化微粒子の粒径は、500nm以下、好ましくは10~300nm、より好ましくは50~100nmである。粒径の調整は分子内にアリル基を含有するカチオン

性反応性乳化剤の量を調節することによって行なうことができ、容易に所望の範囲のものを得ることができる。

【0032】また、コロイダルシリカ含有ゲル化微粒子は、前記(a)モノマー、(c)モノマー及び(d)モノマーの他に、ビニル性二重結合とカチオン性基を含有する重合性不飽和モノマー(e)〔例えば、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレートなどのジアルキル(C<sub>1</sub>-6)アミノアルキル(C<sub>1</sub>-6)(メタ)アクリレート〕を以下に述べる配合割合：

(a)モノマー：1~30重量%、好ましくは3~20重量%

(e)モノマー：5~30重量%、好ましくは5~25重量%

(c)モノマー：0~30重量%、好ましくは5~20重量%

(d)モノマー：10~94重量%、好ましくは35~82重量%

で共重合して得られるアクリル系共重合体とカチオン性酸性型コロイダルシリカとを混合し、水分散化して粒子内架橋せしめてなるものである。

7

【0033】アクリル系共重合体は、一般に、約10～約100、好ましくは約15～約80のアミン価；0～約200、好ましくは約30～約130の水酸基価；及び約5,000～約100,000、好ましくは約7,000～約30,000の数平均分子量を有することが望ましい。

【0034】カチオン性酸性型コロイダルシリカの市販品としては、例えば「アデライトCT-300」および「アデライトCT-400」（旭電化工業（株）製品）、「スノーテックスO」（日産化学工業（株）製品）、「カタロイドSN」（触媒化成工業（株）製品）などを挙げることができ、 $\text{SiO}_2$ を基本単位とする水分分散体であって、特に0.004～0.1 $\mu\text{m}$ の範囲内の平均粒子径を有するものが包含される。

【0035】上記アクリル系共重合体とコロイダルシリカとの混合比率は厳密に制限されるものではないが、一般には、固形分比でアクリル系共重合体100重量部に対してコロイダルシリカ1～50重量部の範囲が好ましく、さらには5～20重量部の範囲にあることがより好ましい。

【0036】このようにして製造されるコロイダルシリカ含有ゲル化微粒子水分分散液は、分散粒子の平均粒子径が一般に1 $\mu\text{m}$ 以下、好ましくは0.01～0.3 $\mu\text{m}$ 、より好ましくは0.05～0.2 $\mu\text{m}$ の範囲内である。粒径の調整はアクリル系共重合体中のカチオン性基の量およびコロイダルシリカの種類および量を調節することによって行なうことができ、容易に所望の範囲のものを得ることができる。

【0037】本発明において、上記硬化性樹脂組成物をゲル化微粒子水分分散液で水性化する方法は、硬化性樹脂組成物の有機溶剤溶液を酸性化合物で中和し、中和樹脂組成物有機溶剤を得たのち、このものに油相から水相に相転換するまで該ゲル化微粒子水分分散液を徐々に添加して水分分散化を得たのち更に得られた水分分散化に該ゲル化微粒子水分分散液を添加することによって実施できる。該酸性化合物としては、例えば塩酸、リン酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、乳酸、ヒドロキシ酢酸などの無機及び有機酸が使用できる。中和は通常最終的に得られるカチオン電着塗料のpHが3～9、好ましくは5～8の範囲になるように配合するのが望ましい。

【0038】有機溶剤は硬化性樹脂組成物を溶解もしくは分散できるものであれば特に制限なしに使用できるが、好ましくは水混和性の有機溶剤を主成分とするものが望ましい。水混和性の有機溶剤の代表的な例としてはプロパノール、ダイアセトンアルコール、sec-ブタノール、tert-ブタノールなどのアルコール類、エチレングリコール、ブチレングリコール、エチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールなどのエーテルアルコール類及びその他アセトン、カルピトールアセテートなどが挙げられる。

8

また、上記以外にも、例えばキシレン、トルエンなどの芳香族炭化水素類、酢酸ブチルなどのエステル類、メチルエチルケトンなどのケトン類、n-ブタノールなどのアルコール類などの水混和性の乏しい有機溶剤も併用して使用できる。

【0039】上記相転換に必要なゲル化微粒子水分分散液の配合量は、硬化性樹脂種類、中和剤種類、有機溶剤種類及びこれらの配合割合によってそれぞれ異なり、該水分分散液の配合量を定めることは難かしいが、通常、硬化性樹脂濃度が固形分約35～50重量%の範囲になるまで配合することが望ましい。

【0040】また該ゲル化微粒子水分分散液の固形分は、約20重量%以下、好ましくは約15重量%以下、更に好ましくは約10重量%以下の範囲で行なうことが望ましい。固形分が約20重量%より高くなると水性化合物の粒子径が大きくなり塗料貯蔵安定性及び塗面平滑性などが低下する恐れがあるので好ましくない。

【0041】更に上記の方法で得た水分分散化物に添加するゲル化微粒子水分分散液としては、上記水分分散化物を得るために使用したと同様のゲル化微粒子水分分散液が使用できる。ゲル化微粒子水分分散液の固形分は、特に制限なしに、例えば、約10～40重量%のものが使用できる。

【0042】本発明において、ゲル化微粒子水分分散液の配合割合は、水分分散化時及び水分分散化後に配合するゲル化微粒子及び硬化性樹脂組成物の総計量（固形分）でゲル化微粒子が約1～35重量%、好ましくは約4～20重量%、硬化性樹脂組成物が約99～65重量%、好ましくは約96～80重量%の範囲が望ましい。ゲル化微粒子の割合が約1重量%より少ないとエッジ部に対する塗膜被覆性が低下し、他方、約35重量%より多くなると塗面平滑性が低下するので好ましくない。また、該ゲル化微粒子は、微粒子の総計量（固形分）で水分分散化時に約40～80重量%、好ましくは約50～75重量%を配合し、残りを水分分散化後に約60～20重量%、好ましくは約50～25重量%配合することが望ましい。水分分散化時に配合するゲル化微粒子が約80重量%を越え、そして水分分散化後に配合するゲル化微粒子が約20重量%を下回ると塗料貯蔵安定性及びエッジ部に対する塗膜防食性が低下し、逆に、水分分散化時に配合するゲル化微粒子が約40重量%を下回り、そして水分分散化後に配合するゲル化微粒子が約60重量%を越えると塗膜平滑性が低下する恐れがあるので好ましくない。

【0043】水性化は、特に制限されず従来から知られた、例えばデゾルバー、ホモキサーなどの分散機を用いて実施できる。また、本発明の電着塗料組成物には、従来から使用されている着色顔料、体質顔料、防錆顔料等を配合することができるが、体質顔料を配合しないほうが塗面平滑性の面から好ましい。

【0044】

【作用及び発明の効果】本発明によって得られるカチオン電着塗料は、添加されるゲル化微粒子が凝集、異常電着、沈降などの問題をおこすことなく共電着され、焼付時にゲル化微粒子に存在するアルコキシシラン基の加水分解によって生成したシラノール基が該シラノール基同志および水酸基と縮合して粒子間架橋およびベース樹脂との架橋が行なわれる効果と、ゲル化微粒子自身の体積効果の両方により塗膜の溶融粘度の低下を制御できるので、塗膜の平滑性とエッジ部の塗膜形成性を容易に維持することができる。

【0045】また、本発明において、硬化性樹脂組成物の水分散化時にゲル化微粒子水分散液を用いると該ゲル化微粒子成分が硬化性樹脂組成物とからみ合った形で水分散化され、該ゲル化微粒子成分自体流動性がなくかつ水分散性が良いので貯蔵安定性及びエッジ部への被膜形成性に優れた塗料が得られるといった効果があり、更に得られた水分散化物にゲル化微粒子水分散液を添加すると硬化性樹脂組成物及びゲル化微粒子で構成される粒子の相互間にゲル化微粒子が存在するようになって粒子の相互間の融着性が低下し系の溶融粘度が上昇することによってエッジ部への被膜形成性が向上するものと推察される。

【0046】また、本発明において、本発明で得たカチオン電着塗料を用いて形成されたカチオン電着塗膜には、更に、下記した中塗塗料が塗装できる。

【0047】該中塗塗料を該カチオン電着塗膜の上に塗装することによって、より優れた塗面平滑性を持つ塗膜が得られるといった利点を有することができる。

【0048】該中塗塗料としては、本出願人の出願になる特開昭63-248871号公報に記載されているものを挙げることができる、具体的には、(A)シクロヘキサジメタノールと脂肪族飽和二塩基酸とからなり両末端に1級水酸基を含有する数平均分子量が300~800の線状低分子量ポリエステルジオール、(B)多塩基酸と多価アルコールとからなる数平均分子量が1,000~5,000の水酸基含有ポリエステル樹脂および(C)平均縮合度が2.5以下で、かつ、トリアジン核1個当りイミノ基を1.0~1.5個、メチロール基を0.5~1.2個、残りがアルコキシ基であるメラミン樹脂を主成分とし、(A)、(B)および(C)成分の固形分合計重量にもとづいて、(A)成分が10~30重量%、(C)成分が25~40重量%、残りが(B)成分である中塗塗料組成物である。

【0049】上記中塗塗料は、上記(A)、(B)、(C)成分を主成分とするが、さらにエポキシ樹脂、レベリング剤、たれ防止剤、硬化促進剤(酸触媒)などの各種、変性剤、助剤を必要に応じて添加することができる。

【0050】また、中塗塗膜の膜厚保持性、塗装作業性及び塗膜の物理強度向上等のため、酸化チタン、硫酸バ

リウム、タンカル、クレイ等の無機顔料や、これに加えて着色のための有機顔料を上記(A)、(B)および(C)成分の合計樹脂固形分100重量部に対して、50~100重量部配合することが好ましい。

【0051】塗膜形成方法は、まず前記したカチオン電着塗料組成物を一般に固形分濃度が約5~20重量%となるように脱イオン水などで希釈し、さらにpHを5.5~9.0、好ましくは5.8~7.0の範囲内に調整した電着浴とし、浴温15~35℃に調整し、負荷電圧50~400Vの条件で電着塗装を行なう。未硬化の電着塗膜は100℃~200℃の温度で焼付けられ、乾燥膜厚10~40μmの電着塗膜が形成される。ついで、この電着塗膜の上に前記の中塗塗料が有機溶剤で、塗装適正粘度に調整され、スプレー塗装、静電塗装などによって塗装され、120℃以上の温度で加熱され乾燥膜厚30~45μmの中塗塗膜が形成される。

【0052】かくして得られる、電着塗膜~中塗塗膜からなる塗膜表面は、平滑性に非常に優れ、エッジカバーも良好である。さらにその上に上塗塗料を施してもその塗膜は平滑で鮮映性の優れたものになる。

【0053】なお、形成される塗膜により優れた耐チップング性が求められる場合、電着塗膜の上に、特定の静的ガラス転移温度を有する変性ポリオレフィン系樹脂を主成分とするバリヤコート(特開昭61-114779号公報等)が塗装されてもよい。

#### 【0054】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて説明する。なお、部及び%はいずれも重量部及び重量%を表わす。

#### 【0055】硬化性樹脂組成物ワニス

エポキシ当量500を持つエポキシ樹脂(エポコート1001)500部をメチルイソブチルケトン300部に溶解し、ジエチルアミンを80~100℃で滴下し、120℃に加熱し1時間保持しエポキシ樹脂-アミン付加物を得た。別にトリレンジイソシアネート174部をセロソルブ180部に60~80℃で滴下し、120℃に加熱し1時間保持し、ブロックイソシアネートを得た。上記エポキシ樹脂-アミン付加物及びブロックイソシアネートを混合して固形分約74%の樹脂組成物を得た。次にこのもの135部にジブチル錫ベンゾエートオキシ1.5部及び酢酸5部を配合しデゾルバーで混合を行なって固形分72%の硬化性樹脂組成物ワニスを得た。

#### 【0056】顔料ペースト

上記エポキシ樹脂-アミン付加物5部、酸化チタン19部、精製クレイ5部、カーボンブラック1部、酢酸0.25部、脱イオン水39.7部をベブルミルで分散を行なって固形分43%の顔料ペーストを得た。

#### 【0057】実施例1

前記72%硬化性樹脂組成物ワニス139部をデゾルバーで攪拌を行ないながら、このものに固形分10%のゲル化微粒子分散液(特開平2-64169号公報の実施

例1に基づいて得られた20%のカチオン性酸性型コロイダルシリカ含有ゲル化微粒子分散液を固形分10%まで希釈したもの) 100部を徐々に添加し固形分46%の水分散液を得た。続いて得られた水分散液に固形分20%のゲル化微粒子分散液(上記希釈前の分散液) 25部、脱イオン水346部及び顔料ペースト70部を配合して固形分20%のカチオン電着塗料を得た。

#### 【0058】実施例2

実施例1において、コロイダルシリカ含有ゲル化微粒子分散液の代わりに固形分10%のゲル化微粒子分散液(特開平2-47173号公報の実施例1に基づいて得られた固形分20%のカチオン電着性ゲル化微粒子分散液を固形分10%に希釈したもの)を使用する以外は、実施例1と同様の方法で固形分20%のカチオン電着塗料を得た。

#### 【0059】実施例3

実施例1において固形分10%のゲル化微粒子分散液に代えて10%ゲル化微粒子分散液(特開平2-64169号公報の実施例1に基づいて得られた20%のカチオン性酸性型コロイダルシリカ含有ゲル化微粒子分散液を脱イオン水で固形10%に希釈したもの)を使用する以外は実施例1と同様の方法で固形分20%の電着塗料を得た。上記実施例で得たカチオン電着塗料の貯蔵安定性及び塗膜性能をまとめて表-1に示す。

#### 【0060】塗膜形成方法

カチオン電着塗料中に、パールボンド#3020(日本パーカライジング(株)製、リン酸亜鉛系)で化成処理した0.8×300×90mmの冷延ガル鋼板(端面と平坦部との角度が45度)を浸漬し、それをカソードとして電着塗装を行なった。電着塗装条件は、電着塗料浴温30℃、pH6.5、電圧300Vであり、膜厚(乾燥膜厚に基づいて)20μmの電着塗膜を形成し、電着後塗膜を水洗し、170℃、20分間焼付を行なった。

#### 【0061】実施例4

実施例1のカチオン電着塗料を用いて作成した塗装板の電着塗膜の上に、特開昭63-248871号公報の実施例1に基づく中塗塗料をフォードカップ#4/20℃で25±1秒にキシレンで希釈し、乾燥膜厚にして40~45μmになるよう塗装して7分間室温放置、140℃で30分間焼付硬化させる。ついで、その上に上塗塗料(関西ペイント(株)製、アミラックホワイトアミノアルキド樹脂系上塗り塗料、1コート1ベーク用白色塗料、鉛筆硬度H)を乾燥膜厚30~40μmに塗装し、140℃、30分間焼付乾燥を行なった。

#### 【0062】中塗塗料:

(i) シクロヘキサジメタノールとコハク酸、グルタ

ル酸、アジピン酸の二塩基酸ジエステル混合物とを用いてなり、両末端に1級水酸基を有するポリエステルジオール(数平均分子量435、水酸基価230)20部

(ii) トリメチロールプロパン274部、1,6ヘキサジオール944部、ヘキサヒドロ無水フタル酸462部およびアジピン酸876部からなる、酸価10、数平均分子量1,550、水酸基価108のポリエステルワニス45部

(iii) Cymel 327(アメリカンサイアナミドカンパニー製、商品名)、平均縮合度1.8、トリアジン核1個あたり、イミノ基1.5個、メチロール基0.7個およびメトキシ基3個を有するメラミン樹脂35部及び

(iv) 顔料90.3部(酸化チタン70部、硫酸バリウム20部、カーボンブラック70.3部)からなる塗料組成物。

#### 【0063】実施例5

実施例1で得られた電着塗膜の上に、中塗塗料(関西ペイント(株)製、“アミラックN-2シーラー”アミノポリエステル樹脂系中塗り塗料)を乾燥膜厚25~35μmに塗装し、140℃、30分間焼付乾燥を行ない、さらにその上に実施例4で用いた上塗塗料を同様に塗装した。結果をまとめて表-1に示す。

#### 【0064】比較例

前記7.2%硬化性樹脂組成物ワニス139部をデゾルバーで攪拌を行ないながら、脱イオン水441部を徐々に添加し、続いて前記顔料ペースト70部を配合して固形分20%の水分散化物を得た。次に該水分散化物650部に実施例3で用いた20%のカチオン性酸性型コロイダルシリカ含有ゲル化微粒子分散液75部をデゾルバーで混合して固形分20%のカチオン電着塗料を得た。結果を表-1に示す。

【0065】また、実施例1~3及び比較例において顔料ペーストを全く配合しない以外は実施例1~3及び比較例に記載の方法と同様にして製造を行なって顔料成分を有さない実施例1~3及び比較例の水分散液を得た。これらの水分散液は、それぞれ実施例1は平均粒子径0.2μm以下、貯蔵安定性良好であり、実施例2は平均粒子径0.2μm以下、貯蔵安定性良好であり、実施例3は平均粒子径0.2μm以上、貯蔵安定性若干沈降物が見られ、比較例は平均粒子径0.5μm以上、貯蔵安定性沈降物、凝集物が見られた。貯蔵安定性は30℃7日間放置したのち沈降物、凝集物を観察した。

#### 【0066】

【表1】



表 - 1

試験項目	実施例					比較例
	1	2	3	4	5	
塗膜溶融粘度 (*1)	10°	10°	10°	10°	10°	10°
端面被覆性 (*2)	○	○	○	○	○	×
塗面平滑性 (*3)	○	○	○	○	○	△
耐衝撃性 (cm) (*4)	50	50	50	50	50	40
耐塩水噴霧性 (mm) (*7)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
2コート耐候性 (hrs) (*8)	40	40	40	40	40	40
3コート膜	写像性 (ICM) (*9)			90	76	
	ゴッパソン目 (*10)			100	100	
	耐チッピング性 (*5)			○	○	
	温水浸漬2次付着性 (*6)			○	○	

## 【0067】性能試験方法

## (\*1) 塗膜溶融粘度

焼付時の電着塗膜溶融粘度を転球式粘度測定法 (JIS 40 Z-0237 に準ずる) との対比により引っかかり傷跡の熱流動外観から評価した。数値は最低時の粘度 (センチポイズ) を示す。

## 【0068】(\*2) 端面被覆性

平坦部の硬化膜厚が20μmとなる条件で、エッジ部角度約20°のカッターナイフの替刃 (オルファ製LB-10~パールボンド#3020処理) に電着塗装し、所定の焼付条件で硬化させて試験板を作成する。試験板のエッジ部が垂直になる様にソルトスプレー装置にセットし、JIS 22371塩水噴霧試験により168時間 50

後のエッジ部の防食性を評価する。

【0069】○: サビ発生全くなし

△: サビ発生

×: サビ著しく発生。

## 【0070】(\*3) 塗面平滑性

電着塗面の仕上り性を目視で評価する。

○ 良好

△ やや不良

× 不良。

## 【0071】(\*4) 耐衝撃性

JIS K5400-1979 6, 13, 3B法に準じて、20℃の雰囲気下において行なう。重さ500g、撃心の先端直径1/2インチの条件で塗膜損傷を生

じない最大高さを示す (cm)。50cmを最高値とした。

【0072】(\*5) 耐チップング性

焼付電着塗装板に、さらに熱硬化性の中塗り塗料および上塗り塗料を塗装し、加熱硬化したものについて下記の試験を行なう。

【0073】① 試験機器：Q-G-Rグラベロメーター (Qパネル会社製品)

② 吹付けられる石：直径約15～20mmの碎石

③ 吹付けられる石の容量：約500ml

④ 吹付けエア圧力：約4kg/cm<sup>2</sup>

⑤ 試験時の温度：約20℃

試験片を試験片保持台にとりつけ、約4kg/cm<sup>2</sup>の吹付けエア圧力で約500mlの碎石を試験片に発射せしめた後、その塗面状態および耐塩水噴霧性を評価した。塗面状態は目視観察し下記の基準で評価する。

(評価)

○ (良)：上塗り塗膜の一部に衝撃によるキズが極く僅か認められる程度で、電着塗膜の剥離が全く認められず。

△ (やや不良)：上塗りおよび中塗り塗膜に衝撃によるキズがみられしかも電着塗膜の剥れが僅かに認められる。

× (不良)：上塗りおよび中塗り塗膜に衝撃によるキズが多く認められ、しかも電着塗膜の剥れもかなり認められる。

【0074】(\*6) 温水浸漬2次付着性

40℃の水に20日間浸漬した後JIS K5400-1979 6.15に準じて塗膜にゴバン目を作り、そ

の表面に粘着セロハンテープを貼着し、急激に剥がした後の塗面を評価する。

○：異常なく良好。

△：ゴバン目の縁が僅かにハガれる。

×：ゴバン目の一部分がハガれる。

【0075】(\*7) 耐塩水噴霧性

素地に達するように電着塗膜にナイフでクロスカットキズを入れ、これをJIS Z2371によって1,000時間塩水噴霧試験を行ない、ナイフ傷からの錆、フクレ巾を測定する。

【0076】(\*8) 2コート耐候性

焼付電着塗板上に、さらにアミノアルキド樹脂系塗料アミラッククリヤー (関西ペイント社製) を35μm 塗装し、140℃、15分焼付けた。この塗板を20時間サンシャインウエザオメーターにかけ、40℃の水中に20時間浸漬した後、塗板にクロスカットを入れて、セロファン粘着テープで剥離試験を行なう。この試験を繰り返す。

【0077】(\*9) 写像性測定器 [IMAGE CLARITY METER：スガ試験機 (株) 製] で測定。表中の数字はICM値で0～100%の範囲の値をとり、数値の大きい方が鮮映性 (写像性) がよく、ICM値が80以上であれば鮮映性が極めてすぐれていることを示す。

【0078】(\*10) ゴバン目 (1×1mm 100個) セロハン粘着テープテスト。残ったマス目の数を示す。

【0079】

フロントページの続き

(72)発明者 平田 靖之

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内

(72)発明者 吉川 直幸

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内

(72)発明者 片岡 晴彦

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内

(72)発明者 中谷 栄作

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内